

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08325482  
PUBLICATION DATE : 10-12-96

APPLICATION DATE : 29-05-95  
APPLICATION NUMBER : 07153858

APPLICANT : NIPPON PAINT CO LTD;

INVENTOR : SANO KO;

INT.CL. : C09D 5/14 B32B 15/08 B32B 27/18

TITLE : ANTIBACTERIAL PRECOATED METAL SHEET

ABSTRACT : PURPOSE: To produce an antibacterial precoated metal sheet which is excellent in antibacterial properties and in the processibility after baking, does not exhibit the discoloration of a coating film for a long term, and long retains antibacterial properties.

CONSTITUTION: This metal sheet has at least two baked coating layers the outermost layer of which is a baked clear layer contg. 0.1-5wt.% (in term of solid) antibacterial agent comprising a silver-ion-carrying zeolite carrier having a particle size of 0.05-5 $\mu$ m.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(3a)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325482

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/14	P Q M		C 0 9 D 5/14	P Q M
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	G
27/18			27/18	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-153858	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月29日	(72) 発明者	小田和 武利 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 日本ペイント株式会社大阪事業所内
		(72) 発明者	佐野 耕 東京都品川区南品川四丁目1番15号 日本 ペイント株式会社東京事業所内
		(74) 代理人	弁理士 高石 橘馬

(54) 【発明の名称】 抗菌性プレコート金属板

(57) 【要約】

【目的】 抗菌性及び焼き付け塗装後の加工性に優れ、かつ長期間使用しても塗膜の変色がなく、抗菌性が維持される抗菌性プレコート金属板を提供する。

【構成】 2層以上の塗膜層を有し、最上層がクリアー層である抗菌性プレコート金属板であって、前記クリアー層の焼き付け塗膜層中に銀イオンを担持させた粒径0.05～5μmのゼオライト系担持体からなる抗菌剤を固形分基準で0.1～5重量%含有することを特徴とする抗菌性プレコート金属板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2層以上の塗膜層を有し、最上層がクリヤー層である抗菌性プレコート金属板であって、前記クリヤー層の焼き付け塗膜層中に銀イオンを担持させた粒径0.05～5 $\mu$ mのゼオライト系担持体からなる抗菌剤を固形分基準で0.1～5重量%含有することを特徴とする抗菌性プレコート金属板。

【請求項2】 2層以上の塗膜層を有し、最上層がクリヤー層である抗菌性プレコート金属板であって、前記クリヤー層の焼き付け塗膜層中に銀イオン40重量%以上と、銅、亜鉛及びバリチウムの少なくとも1種の金属イオン60重量%以下とを担持させた粒径0.05～5 $\mu$ mのゼオライト系担持体からなる抗菌剤を固形分基準で0.1～5重量%含有することを特徴とする抗菌性プレコート金属板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は抗菌性プレコート金属板に関し、特に抗菌性及び焼き付け塗装後の加工性に優れ、かつ長期間使用しても塗膜の変色がなく、抗菌性が維持される抗菌性プレコート金属板に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 冷蔵庫、洗濯機等の家電品、浴室、厨房、屋根、雨戸、シャッター等の建材、冷暖房用のダクト等は水分と頻繁に接触する環境下で使用されるので、菌が付着し易い。表面に菌が付着成長すると、不衛生であるだけでなく、汚れとして目立つという問題が生じる。そのため、上記用途に使用される金属板の塗装には抗菌性が望まれる。

【0003】 このような目的のために、木板、化粧板等の各種建材、コンクリートやモルタル等にスプレー法、エアゾール法、ハケ塗り等により抗菌性被覆組成物を塗布し、常温乾燥することが提案されている（例えば、特開平4-214772号、特開平5-98475号等）。しかしながら、常乾型塗膜の場合耐薬品性に劣るため、塗膜表面の菌を除去する目的でアルコール等を使用すると、塗装が溶解することがある。またこのようなポストコート方式の場合、個々の被塗物に塗装しなければならぬので、生産性に劣るという問題もある。そこで良好な耐薬品性を付与するとともに、複雑な形状に成形加工する前にする塗装した所謂「プレコート」金属板とするのが望ましい。

【0004】 したがって、本発明の目的は、抗菌性及び焼き付け塗装後の加工性に優れ、かつ長期間使用しても塗膜の変色がなく、抗菌性が維持される抗菌性プレコート金属板を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、2層以上の塗膜層を有し、最上層のクリヤー層である抗菌性プレコート金属板におい

て、クリヤー層の焼き付け塗膜層中に特定の抗菌剤を含有させることにより、抗菌性及び焼き付け塗装後の加工性に優れ、かつ長期間使用しても塗膜の変色がなく、抗菌性が維持される抗菌性プレコート金属板が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0006】 すなわち、本発明の抗菌性プレコート金属板は、2層以上の塗膜層を有し、最上層がクリヤー層である抗菌性プレコート金属板であって、前記クリヤー層の焼き付け塗膜層中に銀イオンを担持させた粒径0.05～5 $\mu$ mのゼオライト系担持体からなる抗菌剤を固形分基準で0.1～5重量%含有することを特徴とする。

【0007】 本発明を以下詳細に説明する。

## 【1】 クリヤー層

## (1) 抗菌剤

本発明に用いる抗菌剤は抗菌作用を有する銀イオン単独か、あるいは銀イオンを必須成分として、さらに銅、亜鉛及びバリチウムの少なくとも1種の金属イオンをゼオライト系担持体に担持させたものである。2種以上の金属イオンを担持させる場合、銀イオンの割合は40重量%以上であり、銅、亜鉛及びバリチウムの少なくとも1種の金属のイオンの割合は60重量%以下である。

【0008】 ゼオライトは、比表面積が大きく、イオン交換容量が3meq/g（無水基準）以上で、かつそのイオン交換速度が大きいものが好ましい。このようなゼオライトとしては、合成ゼオライトでは、A型、X型又はY型ゼオライト、合成モルデナイト等が挙げられ、一方天然ゼオライトでは、モルデナイト、クロノブチロライト、チャバサイト等が挙げられる。

【0009】 このような特性を有するゼオライトを使用することにより、抗菌性金属イオンの単独又は複数の保持量をイオン交換法により任意に調節して、所望の抗菌性を有する抗菌剤を調製することができる。このように抗菌性金属イオンをゼオライトに担持させることにより、焼き付け塗装する際に、金属イオンが塗料成分と反応して、塗膜が変色するのを防止することができる。

【0010】 ゼオライト系担持体に対する抗菌性金属イオンの割合は、0.5～10重量%であるのが好ましく、0.5～5重量%であるのがより好ましい。抗菌性金属イオンの割合が0.5重量%未満では抗菌性が低く、一方10重量%を越えると塗料の貯蔵安定性が低下する。

【0011】 このような抗菌剤は、各種分散機、粉碎機等により、粒径が0.05～5 $\mu$ m、好ましくは0.05～3 $\mu$ mとなるように微粉化する。粒径が0.05 $\mu$ m未満の場合には、抗菌剤粒子の一部が塗膜表面に露出する割合が低いので、十分な抗菌性が得られない。一方5 $\mu$ mを越えると、抗菌剤の比表面積が小さくなるため抗菌性が低下し、また塗料の貯蔵安定性及び作業性が悪化する。

【0012】 本発明に用いる抗菌剤の添加量は、硬化塗

膜中の固形分として0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。抗菌剤の添加量が0.1重量%未満では抗菌性が低い。一方5重量%を越えると塗料の貯蔵安定性が悪くなるとともに、塗膜の変色率が高くなる。

#### 【0013】(2) 塗料

上記抗菌剤を混合する塗料に用いる塗膜形成樹脂は、焼き付け型であればいずれのタイプのもので使用することができ、例えばアクリル樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0014】アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基を有するエチレン性モノマー、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のエチレン性モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等のエチレン性モノマー、スチレン等のモノマーから通常の方法で重合した樹脂が挙げられる。またシリコン変性アクリル樹脂は、上記アクリル樹脂100重量部に対し、有機シリコン(例えば、官能基として、 $-SiOCH_3$ 、 $-SiOH$ を有する数平均分子量300~1000の有機シリコン)5~50重量部を反応させて得ることができる。

【0015】ポリエステル樹脂としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、水添ビスフェノールA等の1種又はそれ以上の多価アルコールと、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、シクロヘキサネ-1,4-ジカルボン酸等の塩基酸とを原料とした樹脂が挙げられる。またシリコン変性ポリエステル樹脂は、上記ポリエステル樹脂100重量部に対し、上述の有機シリコン5~50重量部を反応させて得ることができる。このようなポリエステル樹脂には、必要に応じて、油脂又は脂肪酸を30重量%程度まで加えて柔軟性を付与することができる。

【0016】またフッ素樹脂としては、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等の他、フルオロオレフィンビニルエーテルコポリマー、フルオロオレフィンビニルエステルコポリマー等の硬化型フッ素塗料を使用することができる。

【0017】上記塗膜形成樹脂には必要に応じて硬化剤を添加してもよい。硬化剤としては、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート等が挙げられる。また必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック、黄色酸化鉄等の無機顔料や、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド等の有機顔料及び/又は染料等を添加することができる。

#### 【0018】(3) 膜厚

抗菌剤を含有するクリアー層の膜厚は1~5 $\mu m$ が好ま

しく、2~5 $\mu m$ がより好ましい。クリアー層の膜厚が1 $\mu m$ 未満の場合には、塗装後の成形加工により塗膜が剥離しやすい。一方5 $\mu m$ を越えると、抗菌剤が塗膜表面から露出する割合が低下するため、十分な抗菌性が得られない。

#### 【0019】[2] 下層

本発明の抗菌性プレコート金属板は、上記抗菌剤含有するクリアー層の下層として、化成処理層、下塗り層及び上塗り層を有し、必要に応じて中塗り層を設けてもよい。下塗り層、中塗り層及び上塗り層は顔料又は染料により着色してもよい。なお、下塗り層の膜厚は3~7 $\mu m$ が好ましく、上塗り層の膜厚は5~40 $\mu m$ が好ましい。また中塗り層がある場合にはその膜厚は5~15 $\mu m$ が好ましい。

#### 【0020】[3] 塗膜形成方法

金属板に公知の方法で脱脂処理及び化成処理を施し、下塗り塗装、上塗り塗装及び必要に応じて中塗り塗装をした後で、本発明の抗菌性プレコート金属板のクリアー層を形成する。塗装方法は特に限定されず、エアースプレー塗装、エアレス塗装、静電塗装、ロールコート塗装、カーテンコート塗装、押し出し塗装等の通常の塗装方法を用いることができる。

【0021】通常のプレコート金属板の塗膜乾燥は150~300℃で15~150秒間焼き付けるのが好ましい。焼き付け温度が150℃未満では塗膜が十分に硬化せず、塗膜の耐蝕性が低いうえに塗膜中の抗菌剤が溶出し、抗菌性を長期間維持できないことがある。一方300℃以上では塗膜がオーバーベークの状態になり、塗膜が黄変したり、密着性が低下するとともに、抗菌剤の機能が低下することがある。なお下塗り層、上塗り層及び必要に応じて設ける中塗り層の焼き付けとクリアー層の焼き付けとを同時に行っても良いし、順次行ってもよい。すなわち、本発明の抗菌性プレコート金属板は、2コート1ベーク方式、2コート2ベーク方式、3コート3ベーク方式、4コート4ベーク方式等で形成することができる。

【0022】このように抗菌剤を含有する塗料を焼き付け乾燥することにより得られる本発明の抗菌性プレコート金属板は、菌を除去するためにアルコール等で拭いても塗膜が溶解したり変質したりすることがなく、長期間抗菌性を維持することができる。また本発明の抗菌性プレコート金属板は、クリアー層のみに抗菌剤を含有するので、抗菌剤の添加量が少なく抑えることができる。

#### 【0023】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 実施例1~3、比較例1~4

(1) Zn：溶融亜鉛めっき鋼板

(2) Al：アルミニウムめっき鋼板

(3) Zn/Al：亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板  
(アルミニウム5%)

【0024】2. 化成処理

上記の各金属板に対して公知の方法により化成処理を行った。なお実施例1、比較例3及び4ではリン酸亜鉛系の処理液（サーフダインZS9200、日本ペイント（株）製） $0.8\text{ g/m}^2$ を塗布した。また実施例2ではクロメート系の処理液（アルサーフ401/45、日本ペイント（株）製） $20\text{ mg/m}^2$ （クロム量基準）を塗布し、他の例ではクロメート系の処理液（サーフコートNRC300、日本ペイント（株）製） $20\text{ mg/m}^2$ （クロム量基準）を塗布した。

【0025】3. 下塗り

表1に示す塗料を用いて下塗りを行った。実施例1～3及び比較例2～4ではロールコーター法により下塗りを行い、表2及び4に示す焼き付け温度（到達板温）及び時間で焼き付けを行った。得られた塗膜の乾燥膜厚は表2及び4に示す通りである。また表3に示すように、比較例1ではローラー法によりアクリルエマルジョンタイプのビニレックス60（ホワイト）〔塗料4、日本ペ

燥した。

【0026】4. 上塗り

表1に示す塗料を用いて上塗りを行った。実施例1～3及び比較例2～4ではロールコーター法により上塗りを行い、表2及び4に示す焼き付け温度（到達板温）及び時間で焼き付けを行った。得られた塗膜の乾燥膜厚は表2及び4に示す通りである。また比較例1では下塗りに用いたアクリルエマルジョンタイプのビニレックス60（塗料4）に表3に示す添加量のゼオライト系担持体に銀イオンを担持させた抗菌剤（Ag-Zeolite）を配合して、塗布量が $0.13\text{ kg/m}^2$ となるようにローラー法により塗布し、常温で乾燥した。

【0027】5. クリヤー塗装

実施例1～3及び比較例2～4において、表1に示すクリヤー塗料に、表2及び4に示す種類及び添加量の抗菌剤を配合した塗料を用いて、ロールコーター法によりクリヤー塗装を行い、表2及び4に示す温度で20秒の焼き付けを行った。得られた塗膜の乾燥膜厚は表2及び4に示す通りである。

【0028】

表1

記号	商品名
P-1	フレキコート150用プライマー
P-2	スーパーラックD1F H-10用プライマー（改）
P-3	ユニフロンC用プライマー
塗料1	フレキコート150（ホワイト）
塗料2	スーパーラックD1F J-15（ブラウンクリヤー）
塗料3	ユニフロンC（ホワイト）
塗料4	ビニレックス60（アクリルエマルジョンタイプ、ホワイト）
C-1	フレキコート150（クリヤー）
C-2	ニッペスーパーコート200HQ
C-3	ユニフロンC（クリヤー）

注）すべて日本ペイント（株）製

【0029】

表2

例No.	実施例1	実施例2	実施例3
金属板	Zn	Al	Zn/Al
板厚 (mm)	0.5	0.5	0.5
化成処理			
処理液の種類	リン酸亜鉛	クロメート	クロメート
下塗り			
塗料の種類	P-1	P-2	P-3
乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	7	7	7
焼き付け温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	210	210	210
焼き付け時間 (秒)	20	20	60
上塗り			
塗料の種類	塗料1	塗料2	塗料3
乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15
焼き付け温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	210	210	245

(5)

特開平8-325482

7			8
焼き付け時間 (秒)	20	20	60
クリアー			
抗菌剤			
種類 (重量%)			
Ag-Zeolite	100	80	60
Cu-Zeolite	—	20	—
Zn-Zeolite	—	—	40
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.5	4
金属イオン/担持体 <sup>(1)</sup>	0.5	5	10
添加量 (重量%)	5	0.1	5
塗料の種類	C-1	C-2	C-3
乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	2	5	5
焼き付け温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	190	210	230

注(1) ゼオライト系担持体に対する抗菌性金属イオンの割合 (重量%)

【0030】

割合 (重量%)

表3

【0031】

例No.	比較例1	
金属板	Al	
板厚 (mm)	0.5	
化成処理		20
処理液の種類	クロメート	
下塗り		
塗料の種類	塗料4	
塗布量 ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )	0.13	
乾燥温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	常温	
上塗り		
抗菌剤		
種類	Ag-Zeolite	
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.1	
金属イオン/担持体 <sup>(1)</sup>	3	30
添加量 (重量%)	8	
塗料の種類	塗料4	
塗布量 ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )	0.13	
乾燥温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	常温	
クリアー	なし	

注(1) ゼオライト系担持体に対する抗菌性金属イオンの

表4

例No.	比較例2	比較例3	比較例4
金属板	Zn/Al	Zn/Al	Zn/Al
板厚 (mm)	0.5	0.5	0.5
化成処理			
処理液の種類	クロメート	リン酸亜鉛	リン酸亜鉛
下塗り			
塗料の種類	P-1	P-1	P-1
乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	7	7	7
焼き付け温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	210	210	210
焼き付け時間 (秒)	20	20	20
上塗り			
塗料の種類	塗料1	塗料1	塗料1
乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15

9				10
焼き付け温度 (°C)	210	210	210	
焼き付け時間 (秒)	20	20	20	
クリヤー				
抗菌剤				
種類	Ag-Zeolite	Ag-Zeolite	Ag-Zeolite	
粒径 (μm)	0.1	8	5	
金属イオン/担持体 <sup>(1)</sup>	3	3	12	
添加量 (重量%)	8	2	5	
塗料の種類	C-1	C-1	C-1	
乾燥膜厚 (μm)	3	4	5	
焼き付け温度 (°C)	190	210	230	

注(1) ゼオライト系担持体に対する抗菌性金属イオンの割合 (重量%)

#### 【0032】6. 物性評価

得られた抗菌性プレコート金属板の物性評価は以下の通りに行った。これらの結果を表5に示す。

#### 【0033】(1) 抗菌性

得られた抗菌性プレコート金属板をカットして60mm×50mmの試験片を作製し、この試験片にメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)を付着させ、24時間経過後の生菌数(セル/ml)を調べた。また持続抗菌性を調べるために、塗装1年後の試験片に同様にMRSAを付着させ、24時間経過後の生菌数(セル/ml)を調べた。さらに洗浄後の抗菌性を調べるために、塗装1年後の試験片を消毒用アルコールにノニオン活性剤を0.01%加えた洗浄液で洗浄した後、同様にMRSAを付着させ、24時間経過後の生菌数(セル/ml)を調べた。

○・・・24時間経過後の生菌数が初期の生菌数の1/100未満であった。

△・・・24時間経過後の生菌数が初期の生菌数の1/100以上、1/10未満であった。

×・・・24時間経過後の生菌数が初期の生菌数の1/10以上であった。

#### 【0034】(2) 変色

色差計(SMカラーコンピューター、スガ試験機(株))

製)を用いて、塗装直後及び塗装1年後の塗膜の色と標準板の色との差(ΔE)を測定した。

○・・・ΔE≤2

×・・・ΔE>2

#### 【0035】(3) 折り曲げ性

180°に折り曲げた時の折り曲げ箇所の塗膜の状態を観察した。

○・・・剥離なし

×・・・剥離あり

#### 【0036】(4) 耐蝕性

JIS K5400.9に準拠して、塗膜の上から金属板に達するように切り込みを入れ、塩水噴霧試験装置内に2000時間保持し、その切り込み部からの塩水による塗膜の膨れ及び錆を観察した。

○・・・膨れ・錆なし

×・・・膨れ・錆あり

#### 【0037】(5) 塗料の貯蔵安定性

JIS K5400.4に準拠して、40℃で6ヶ月間保存した後、塗料の安定性を観察した。

○・・・堅い塊等がなく一様であった。

×・・・堅い塊等があり一様でなかった。

#### 【0038】

表5

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3
抗菌性			
塗装直後	○	○	○
塗装1年後	○	○	○
塗装1年後、洗浄後	○	○	○
変色			
塗装直後	○	○	○
塗装1年後	○	○	○
折り曲げ性	○	○	○
耐蝕性	○	○	○
貯蔵安定性	○	○	○

【0039】

表5 (つづき)

評価項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
------	------	------	------	------

11				12
抗菌性				
塗装直後	△	△	△	△
塗装1年後	×	△	△	△
塗装1年後、洗浄後	×	△	△	△
変色				
塗装直後	○	×	○	○
塗装1年後	×	×	○	○
折り曲げ性	×	○	○	○
耐蝕性	×	○	○	○
貯蔵安定性	○	×	×	×

【0040】表5から明らかなように、実施例1～3の抗菌性プレコート金属板は、塗装直後及び塗装1年後のいずれの場合も塗膜の変色がなく、また抗菌性、洗浄後の抗菌性、加工性及び耐蝕性に優れている。一方比較例1の塗装板及び比較例2～4のプレコート金属板は、塗装直後及び塗装1年後のいずれの場合も抗菌性に劣る。

【0041】

【発明の効果】本発明の抗菌性プレコート金属板は2層

以上の塗膜層を有し、最上層がクリヤー層である抗菌性プレコート金属板であって、前記クリヤー層の焼き付け塗膜層中に銀イオンを担持させた粒径0.05～5 $\mu$ mのゼオライト系担持体からなる抗菌剤を固形分基準で0.1～5重量%含有するので、抗菌性及び焼き付け塗装後の加工性に優れ、かつ長期間使用しても塗膜の変色がなく、抗菌性が維持される。